Über einige Amine und Hydrazinderivate des Pyridins.

Auszug aus einer Schrift

zur Erlangung der Doktorwürde

bei der philosophischen Fakultät
der Schlesischen Friedrich Wilhelms-Universität
zu Breslau

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt von

Willi Weiss.

Promotion: Sonnabend, d. 11. Dezember 1920.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU

Schles. Buchdruckerei- und Verlagsgesellschaft m. b. H. (Karl Vater & Co.)
Breslau 10, Matthiasstraße 12

Lebenslauf.

Ich, Willi G. A. Weiss, ev. Konfession, wurde als Sohn des Gasthofbesitzers Gustav Weiss und seiner Frau Elly, geb. Schnutenhaus, am 22. Juni 1895 zu Breslau geboren. Mit Primareife des Gymnasiums trat ich April 1913 als Lehrling in der Holtei-Apotheke, Breslau ein. Im September 1914 meldete ich mich freiwillig zur Fahne, nahm an den Kämpfen in Nordfrankreich teil und kehrte Mai 1915 nach Breslau zurück, wo ich in der Garnisonapotheke tätig war. Im Sept. 1915 erwarb ich mir nachträglich das Reifezeugnis und widmete mich in der Folgezeit dank des Entgegenkommens der militärischen Dienststellen und meiner akademischen Lehrer dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie, und Wirtschaftslehre. Im November 1917 wurde ich zur Dienstleistung an die hygienisch-chemische Untersuchungsstelle 6. A. K. versetzt. Juni 1918 bestand ich das Verbandsexamen (1. Teil); von Juli 1918 bis zu meiner Entlassung aus dem Heeresdienste (Dez. 18) war ich als Chemiker in Südrußland tätig. Januar 1919 nahm ich das Studium wieder auf, war 1 Sem. und 1 Zwischensem. als Hilfsassistent am chemischen Institute der Universität beschäftigt und fertigte nach Bestehen des Verbandsexamen (2. Teil) auf Anregung Herrn Professor E. Koenigs vorliegende Arbeit an. Während meines Studiums nahm ich auch an einer Reihe von Vorlesungen und Übungen an der Technischen Hochschule Breslau teil.

Termin der mündlichen Prüfung: 19. Mai 1920.

Referent: Herr Professor Dr. H. Biltz.

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

Diese Dissertation befaßt sich mit der Untersuchung einiger Amino- und Hydrazinderivate des Pyridins.

Im Jahre 1912 gelang es Fr. Friedl nach jahrzehntelangen vergeblichen Versuchen anderer Forscher das Pyridin direkt zu nitrieren; er erhielt 3-Nitro-pyridin. (B. 45, 428).

Die Nitrierung von Pyridinderivaten erfolgt leichter, wenn der acidifizierende Einfluß des tertiären Stickstoffs abgeschwächt ist (W. Marckwald, B. **26**, 2187 u. B. **27**, 1317), zB. durch Amino- oder Hydroxylgruppen, schwerer, wenn er durch Chlor etc. verstärkt ist; so ließ sich 4-Chlor-dipicolinsäure nicht nitrieren.

4-Amino-pyridin läßt sich durch konz. Salpetersäure leicht unmittelbar nitrieren (G. Kinne, Diss. Breslau 1913); der Eintritt der Nitrogruppe in den Kern erfolgt in 3-Stellung; dies wurde, wie weiter unten gezeigt wird, bewiesen. Im Gegensatze zu 4-Amino-pyridin lassen sich von 3-Nitro-4-Amino-pyridin mineralsaure Salze leicht darstellen; zB. salzsaures 3-Nitro-4-Amino-pyridin, farblose, verfilzte Nadeln, die ohne charakteristischen Schmelzpunkt Neigung zu hydrolytischer Spaltung aufwiesen, salpetersaures 3-Nitro-4-Amino-pyridin, Schmelzpunkt 202°; ferner wurden dargestellt das platinchlorwasserstoffsaure Salz, Schmelzpunkt 207°, und das Benzoyl-4-amino-3-nitro-pyridin, Schmelzpunkt 224°.

Der Eintritt der Nitrogruppe verleiht dem 3-Nitro-4-Amino-pyridin auch ausgeprägt saure Eigenschaften; Na-Salz, Schmelzpunkt 257°, und K-Salz, Schmelzpunkt 306—307°; beide hygroskopisch, mikrokrist.; beim Erhitzen über freier Flamme tritt heftige Zersetzung ein.

3.4-Diamino-pyridin entsteht bei Reduktion von 3-Nitro-4-Amino-pyridin mittels Zinnchlorür und Salzsäure; es wird durch Extraktion der mit wässrigem Alkali versetzten Reaktionsmasse isoliert; gelbe Blättchen, süßlich riechend, Schmelzpunkt 135—138°; es ist unter Rötung sehr empfindlich gegen

Licht und Luft; das salzsaure Diamin ist leicht zerfließlich; das platinchlorwasserstoffsaure Salz schmilzt bei 229°, die Dibenzoylverbindung (farbl., spießige Nadeln) bei 210°.

Das 3.4-Diamino-pyridin ist wie o-Phenylendiamin mit Glyoxal zu einer dem Chinoxalin analog konstituierten Base, dem Pyroxalin, kondensierbar; verwendet wurde die Natriumbisulfitverbindung des Glyoxals in wässriger Lösung bei 70°; Pyroxalin, weiße, blättrige Kristallmasse, Schmelzpunkt 141°; platinchlorwasserstoffsaures Salz, Schmelzpunkt 245°.

Aus der 4-Chlor-dipicolinsäure läßt sich durch Umsetzung mit Hydrazinhydrat unter Zugabe von entwässertem Alkohol bei 130° die 4-Hydrazino-dipicolinsäure darstellen; sie besitzt stark reduzierende Eigenschaften, ist ein fast farbloses, mikrokrist. Pulver; Sinterung bei 295°; ihre deutlich basischen Eigenschaften erweist die salzsaure 4-Hydrazino-dipicolinsäure; spießige, farblose Nadeln, Schmelzpunkt 210°. Von Salzen wurden noch dargestellt: Ba-Salz, schwach gelb, mehlig, bis 360° keine Zersetzung; Pb-Salz, blaßgelb, Sinterung 334—338°.

Durch Kondensation der Hydrazinosäure mit Benzaldehyd in heißem Eisessig gewinnt man die 4-Benzylidenhydrazino-dipicolinsäure in Form zitronengelber Kristalle, Schmelzpunkt 274°. Trockene Destillation der Hydrazinosäure sowie ihrer Salze läßt kein 4-Pyridyl-hydrazin gewinnen; als Monochlorhydrat wurde 4-Pyridyl-hydrazin durch Umsetzung von 4-Chlorpyridin mit Hydrazinhydrat im Einschmelzrohre (8 Std. bei 100°) erhalten; weiße, glänzende Kristalle, Schmelzp. 238°, mit starkem Reduktionsvermögen.

Untersucht wurde weiterhin die Einwirkung von Phenylhydrazin auf chlorsubstituierte Pyridinkarbonsäuren.

Aus 4-Chlor-dipicolinsäure und Phenylhydrazin (Einschmelzrohr, 8 Std. bei 120°) wurde 4-Phenylhydrazino-dipicolinsäure gewonnen; schwach gelb gefärbte Kristalle, Schmelzpunkt 286°; sie besitzt starkes Reduktionsvermögen und zersetzt sich allmählich unter Rötung. Ba-Salz, Schmelzp. über 360°, Pb-Salz, Sinterung zwischen 204 und 206°; beide Salze sind gelb bis rötlich gefärbt.

Die trockene Destillation der Säure sowie ihrer Salze läßt ein Gemisch von Zersetzungsprodukten harzähnlicher Konsistenz gewinnen, dessen Trennung erfolglos blieb.

Durch Oxydation der 4-Phenylhydrazino-dipicolinsäure mittels Wasserstoffperoxyd in wässriger Lösung erhält man 4-Phenylazo-dipicolinsäure; dunkelbraune, flockige Kristalle, Schmelzpunkt 336°; die Säure besitzt ausgeprägten Farbstoffcharakter, woraus zu schließen ist, daß der Stickstoff des Pyridinkerns hierbei die Funktion einer auxochromen Gruppe übernimmt; Wolle wird gelblich-braun gefärbt. Der fest auf der Faser haftende Farbstoff ist wenig leuchtend.

Das Ba-Salz der 4-Phenylazo-dipicolinsäure stellt rotbraune, ihr Pb-Salz dunkelrote, derbe Kristalle dar. Beide Salze zeigen bis 360° keinen Schmelzpunkt.

Es wurde festgestellt, das 2-Amino-pyridin sich nicht wie 4-Amino-pyridin nach der O. Witt'schen Methode (B. **42**, 2953) als Diazoniumsalz zu Farbstoffen in wässriger Lösung kuppeln läßt. 2-Amino-pyridin gibt beim Nitrieren nach Kinne (s. o.) das bereits bekannte 2-Amino-5-nitropyridin. Diazotiertes Anilin in eine alkalische Lösung von 3-Nitro-4-Aminopyridin eingetragen ergibt beim Einleiten von Kohlensäure die entsprechende Diazoaminoverbindung.